

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-188431

(43)Date of publication of application : 05.07.2002

(51)Int.Cl.

F01N 3/08
B01D 53/94
F01N 3/24
F01N 3/36
F02M 25/08

(21)Application number : 2000-385164

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 19.12.2000

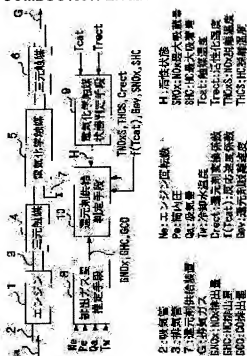
(72)Inventor : KATASHIBA HIDEAKI
WACHI SATOSHI
MITSUTA KENRO
HAMANO KOJI

(54) EXHAUST GAS PURIFYING DEVICE OF INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an exhaust gas purifying device of internal combustion engine with improved purifying efficiency, even in the lean running condition without bringing about deterioration in fuel consumption.

SOLUTION: There is provided with an electrochemical catalyst 5 set in the exhaust system of an internal combustion engine 1, the electrochemical catalyst 5 contains an electron conductivity material and ion conductivity material, accelerates the oxidation reaction and reduction reaction with the ion and electron conduction and electrochemically purifies the exhaust gas in the exhaust system G.



(51) Int. CL ⁷	識別記号	F I	テグメント [*] (参考)
F 0 1 N 3/08		F 0 1 N 3/08	H 3 G 0 4 4
B 0 1 D 33/94		3/24	C 3 G 0 9 1
F 0 1 N 3/24		3/36	R 4 D 0 4 8
3/36		F 0 2 M 25/08	3 1 1 C
		審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-385164(P2000-385164)

(22) 出願日 平成12年12月19日(2000.12.19)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号(72) 発明者 片柴 秀昭
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内(72) 発明者 和知 敏
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内(74) 代理人 10005/874
弁理士 曾我 道照 (外6名)

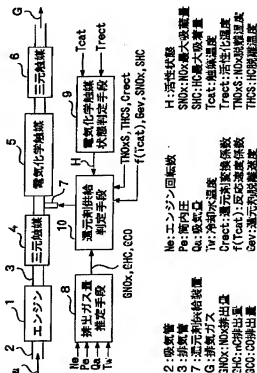
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内燃機関の排気ガス浄化装置

(57) 【要約】

【課題】 燃費の悪化を招くことなくリーン運転状態においても浄化効率を向上させた内燃機関の排気ガス浄化装置を得る。

【解決手段】 内燃機関1の排気系3に設けられた電気化学触媒5を備え、電気化学触媒5は、電子伝導性物質およびイオン伝導性物質を含み、イオンおよび電子の伝導により酸化反応および還元反応を促進し、排気系内の排気ガスGを電気化学的に浄化する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 内燃機関の排気系に設けられた電気化学触媒を備え、

前記電気化学触媒は、電子伝導性物質およびイオン伝導性物質を含み、イオンおよび電子の伝導により酸化反応および還元反応を促進し、前記排気系内の排気ガスを電気化学的に浄化することを特徴とする内燃機関の排気ガス浄化装置。

【請求項2】 前記電気化学触媒は、 NOx 吸蔵材および HC 吸着材の少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項1に記載の内燃機関の排気ガス浄化装置。

【請求項3】 前記内燃機関の排気系に設けられた還元剤供給装置を備え、

前記還元剤供給装置は、前記電気化学触媒の直前の上流側に配置されて、前記排気系に NOx 還元剤を供給することを特徴とする請求項2に記載の内燃機関の排気ガス浄化装置。

【請求項4】 前記還元剤供給装置は、燃料タンクからの燃料蒸散ガスを前記 NOx 還元剤として供給することを特徴とする請求項3に記載の内燃機関の排気ガス浄化装置。

【請求項5】 前記還元剤供給装置は、前記燃料蒸散ガスを吸着するキャニスタと、前記キャニスタに吸着された燃料蒸散ガスを前記 NOx 還元剤として前記内燃機関の排気系に供給する還元剤供給制御弁とを含み、

還元剤供給制御弁の開弁時間は、前記電気化学触媒で要求される NOx 還元剤の量に応じて制御されることを特徴とする請求項4に記載の内燃機関の排気ガス浄化装置。

【請求項6】 前記還元剤供給装置は、燃料タンク内の燃料を前記 NOx 還元剤として供給することを特徴とする請求項3に記載の内燃機関の排気ガス浄化装置。

【請求項7】 前記還元剤供給装置は、前記燃料タンク内の燃料を一定圧力に調整して供給する燃料ポンプと、

前記燃料ポンプから供給される燃料を前記 NOx 還元剤として前記内燃機関の排気系に供給する還元剤供給用インジェクタとを含み、

前記還元剤供給用インジェクタ駆動時間は、前記電気化学触媒で要求される NOx 還元剤の量に応じて制御されることを特徴とする請求項6に記載の内燃機関の排気ガス浄化装置。

【請求項8】 前記還元剤供給装置は、燃料を改質後に前記 NOx 還元剤として供給することを特徴とする請求項3に記載の内燃機関の排気ガス浄化装置。

【請求項9】 前記還元剤供給装置は、前記燃料タンク内の燃料を一定圧力に調整して供給する燃料ポンプと、

前記燃料ポンプから供給される燃料を H_2 に改質する触

料改質装置と、

前記 H_2 を前記 NOx 還元剤として前記内燃機関の排気系に供給する供給量制御装置とを含み、

前記供給量制御装置による NOx 還元剤の供給量は、前記電気化学触媒で要求される NOx 還元剤の量に応じて制御されることを特徴とする請求項8に記載の内燃機関の排気ガス浄化装置。

【請求項10】 前記内燃機関の排気系に排出される NOx 、 HC および CO を含む排出ガスの量を推定する排出ガス量推定手段と、

前記電気化学触媒の温度情報に基づいて前記電気化学触媒の活性状態を判定する電気化学触媒状態判定手段と、前記電気化学触媒の活性状態および反応速度と前記電気化学触媒による前記排出ガスの貯蔵状態とに基づいて前記電気化学触媒と前記 NOx との反応状態を推定するとともに、前記排出ガス量推定手段による各推定値に基づいて前記 NOx 還元剤の供給の要否を判定する還元剤供給判定手段とを備え、

前記還元剤供給判定手段は、前記 NOx 還元剤の供給が必要と判定された場合に前記還元剤供給装置を駆動させることを特徴とする請求項3から請求項9までのいずれかに記載の内燃機関の排気ガス浄化装置。

【請求項11】 前記内燃機関の回転数、負荷状態および冷却水温度の少なくとも1つの運転状態を検出するセンサ手段を備え、

前記排出ガス量推定手段は、前記内燃機関の運転状態に応じて前記排気ガスの量を推定することを特徴とする請求項10に記載の内燃機関の排気ガス浄化装置。

【請求項12】 前記内燃機関の排気系に設けられた第1および第2の三元触媒を備え、

前記第1の三元触媒は、前記電気化学触媒の上流側に配置され、

前記第2の三元触媒は、前記電気化学触媒の下流側に配置されたことを特徴とする請求項1から請求項11までのいずれかに記載の内燃機関の排気ガス浄化装置。

【請求項13】 前記内燃機関はリーンモードで運転制御されることを特徴とする請求項1から請求項12までのいずれかに記載の内燃機関の排気ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、有害ガス(NOx)の浄化触媒として電気化学触媒を用いることにより、燃費を悪化させることなく、リーン運転状態においても NOx 浄化効率を向上させた内燃機関の排気ガス浄化装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、内燃機関(エンジン)の排気管には、排気ガスに含まれる有害ガス(NOx 、 HC 、 CO など)を浄化するために、排気ガス浄化装置が設けられている。

【0003】従来から広く用いられている三元触媒は、空燃比ストイキモード運転状態で発生するNOx（酸化窒素）と、未燃の燃料成分であるHC（炭化水素）と、不完全燃焼成分であるCO（一酸化炭素）とを同時に反応させて浄化することにより、NOx、HCおよびCOの排出量を低減させている。

【0004】しかしながら、三元触媒は、エンジン運転状態がストイキ（空燃比フィードバック）モードの場合に機能するものの、リーンモード（O₂過剰状態）またはリッチモード（O₂不足状態）では十分に機能しない。

【0005】特に近年においては、燃費向上を目的として、リーンモードで運転することが一般的となっており、リーン運転状態での効率的な排気ガス浄化が要求されている。

【0006】そこで、リーン運転状態での排気ガスの浄化を目的として、三元触媒の下流側にNOx吸蔵型の触媒（NOx吸蔵触媒）を配設し、三元触媒で還元しきれなかったNOxを吸蔵させることも提案されている。

【0007】しかしながら、リーン運転状態においてNOx吸蔵触媒に吸蔵されたNOxは、還元剤（HC、CO）により還元させる必要があるため、NOx吸蔵後にエンジン運転状態をリッチモードから強制的にリッチモードに制御する必要がある、燃費の低下を招くことになる。

【0008】さらに、リーンモードでのNOxを浄化するために、三元触媒に加えて選択型NOx浄化触媒（選択還元触媒）を併用することも提案されている。

【0009】しかしながら、選択還元触媒は、リーンモード中のNOx浄化機能を具備しているものの、浄化効率が悪く、NOx浄化用に多くの還元剤を必要とするうえ、還元剤を吸着する還元剤吸着機能も有していない。

【0010】したがって、選択還元触媒を三元触媒の下流側に設置した場合には、リーンモード中に三元触媒の下流側にNOx還元剤が流出しないので、還元剤不足により選択還元触媒は十分に機能せず、NOxの排出量を低減することが困難になる。

【0011】また、リーン雰囲気下において選択還元触媒にNOx還元剤（HC）を供給する装置（燃料の蒸散ガス供給装置）を設ける必要があるが、選択還元触媒が還元剤吸着機能を有していないことから、NOx還元剤を連続的に供給し続けなければならない、大量の燃料を必要とし、燃費の悪化を招くことになる。

【0012】さらに、選択還元触媒に還元剤吸着材を追加したとしても、吸着された還元剤の大部分は空気中の酸素と反応してしまうので、未反応の還元剤のみがNOx浄化に用いられることになり、還元剤の使用効率が悪くなってしまう。

【0013】一方、選択還元触媒を三元触媒の上流側に設置した場合、リーンモードにおいては、選択還元触媒

によるNOx浄化機能は確保されるものの、エンジン始動直後（リッチモード）においては、下流側の三元触媒が活性化温度に達するまでに長い時間がかかるので、三元触媒が十分に機能しなくなり、HC、COの排出量を低減することが困難になる。

【0014】また、近年厳しくなりつつある排気ガス規制をクリアするためには、始動直後での三元触媒の活性化を促進する必要がある、三元触媒をエンジンの直下におく必要がある。

【0015】したがって、必然的に選択還元触媒は三元触媒の下流側に設置されることになり、リーン運転状態では、選択還元触媒に必要なNOx還元剤（HC、CO）が十分に供給されない可能性がある。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】従来の内燃機関の排気ガス浄化装置は以上のように、三元触媒のみを用いた場合にはリーン運転状態でNOxを十分に浄化することができず、NOx吸蔵触媒を併用した場合には、吸蔵されたNOxを還元させるためにリッチ運転状態を繰り返す必要があり、燃費の低下を招くという問題点があった。

【0017】また、三元触媒の下流側に選択還元触媒を設置した場合には、選択還元触媒の浄化効率が悪いことから、還元剤供給装置を用いる必要があるうえ、燃費の低下を招くという問題点があった。

【0018】また、三元触媒の上流側に選択還元触媒を設置した場合には、三元触媒が活性化温度に達するのに時間がかかり、始動時において三元触媒の浄化機能を確保することができないという問題点があった。

【0019】この発明は上記のような問題点を解決するためになされたもので、三元触媒の下流側に電気化学触媒を設置することにより、燃費の悪化を招くことなくリーン運転状態においても浄化効率を向上させた内燃機関の排気ガス浄化装置を得ることを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】この発明の請求項1に係る内燃機関の排気ガス浄化装置は、内燃機関の排気系に設けられた電気化学触媒を備え、電気化学触媒は、電子伝導性物質およびイオン伝導性物質を含み、イオンおよび電子の伝導により酸化反応および還元反応を促進し、排気系内の排気ガスを電気化学的に浄化するものである。

【0021】また、この発明の請求項2に係る内燃機関の排気ガス浄化装置は、請求項1において、電気化学触媒は、NOx吸蔵材およびHC吸着材の少なくとも一方を含むものである。

【0022】また、この発明の請求項3に係る内燃機関の排気ガス浄化装置は、請求項2において、内燃機関の排気系に設けられた還元剤供給装置を備え、還元剤供給装置は、電気化学触媒の直前の上流側に配置されて、排気系にNOx還元剤を供給するものである。

【0023】また、この発明の請求項4に係る内燃機関の排気ガス浄化装置は、請求項3において、還元剤供給装置は、燃料タンクからの燃料蒸散ガスをNO_x還元剤として供給するものである。

【0024】また、この発明の請求項5に係る内燃機関の排気ガス浄化装置は、請求項4において、還元剤供給装置は、燃料蒸散ガスを吸着するキャニスタと、キャニスタに吸着された燃料蒸散ガスをNO_x還元剤として内燃機関の排気系に供給する還元剤供給制御弁とを含み、還元剤供給制御弁の開弁時間は、電気化学触媒で要求されるNO_x還元剤の量に応じて制御されるものである。

【0025】また、この発明の請求項6に係る内燃機関の排気ガス浄化装置は、請求項3において、還元剤供給装置は、燃料タンク内の燃料をNO_x還元剤として供給するものである。

【0026】また、この発明の請求項7に係る内燃機関の排気ガス浄化装置は、請求項6において、還元剤供給装置は、燃料タンク内の燃料を一定圧力に調整して供給する燃料ポンプと、燃料ポンプから供給される燃料をNO_x還元剤として内燃機関の排気系に供給する還元剤供給用インジェクタとを含み、還元剤供給用インジェクタ駆動時間は、電気化学触媒で要求されるNO_x還元剤の量に応じて制御されるものである。

【0027】また、この発明の請求項8に係る内燃機関の排気ガス浄化装置は、請求項3において、還元剤供給装置は、燃料を改質後にNO_x還元剤として供給するものである。

【0028】また、この発明の請求項9に係る内燃機関の排気ガス浄化装置は、請求項8において、還元剤供給装置は、燃料タンク内の燃料を一定圧力に調整して供給する燃料ポンプと、燃料ポンプから供給される燃料をH₂に改質する燃料改質装置と、H₂をNO_x還元剤として内燃機関の排気系に供給する供給量制御装置とを含み、供給量制御装置によるNO_x還元剤の供給量は、電気化学触媒で要求されるNO_x還元剤の量に応じて制御されるものである。

【0029】また、この発明の請求項10に係る内燃機関の排気ガス浄化装置は、請求項3から請求項9までのいずれかにおいて、内燃機関の排気系に排出されるNO_x、HCおよびCOを含む排出ガスの量を推定する排出ガス量推定手段と、電気化学触媒の温度情報に基づいて電気化学触媒の活性状態を判定する電気化学触媒状態判定手段と、電気化学触媒の活性状態および反応速度と電気化学触媒による排出ガスの貯蔵状態とに基づいて電気化学触媒とNO_xとの反応状態を推定するとともに、排出ガス量推定手段による各推定値に基づいてNO_x還元剤の供給の要否を判定する還元剤供給判定手段とを備え、還元剤供給判定手段は、NO_x還元剤の供給が必要と判定された場合に還元剤供給装置を駆動させるものである。

【0030】また、この発明の請求項11に係る内燃機関の排気ガス浄化装置は、請求項10において、内燃機関の回転数、負荷状態および冷却水温度の少なくとも1つの運転状態を検出するセンサ手段を備え、排出ガス量推定手段は、内燃機関の運転状態に応じて排気ガスの量を推定するものである。

【0031】また、この発明の請求項12に係る内燃機関の排気ガス浄化装置は、請求項1から請求項11までのいずれかにおいて、内燃機関の排気系に設けられた第1および第2の三元触媒を備え、第1の三元触媒は、電気化学触媒の上流側に配置され、第2の三元触媒は、電気化学触媒の下流側に配置されたものである。

【0032】また、この発明の請求項13に係る内燃機関の排気ガス浄化装置は、請求項1から請求項12までのいずれかにおいて、内燃機関はリーンモードで運転制御されるものである。

【0033】

【発明の実施の形態】実施の形態1。以下、図面を参照しながら、この発明の実施の形態1について詳細に説明する。図1はこの発明の実施の形態1を示すブロック構成図である。

【0034】図1において、内燃機関すなわちエンジン1には、空気を取り込む吸気管2と、燃焼後の排気ガスを排出する排気管3とが設けられている。

【0035】ここでは図示しないが、吸気管2内には、吸気量Q_aを調節するスロットルバルブと、燃料を噴射するインジェクタとが設けられ、エンジン1には、混合気を圧縮する燃焼室と、燃焼室内の混合気を爆発させる点火プラグと、爆発出力を車両の駆動軸に伝達するクラシック軸とが設けられている。

【0036】また、エンジン1、三元触媒4および電気化学触媒5の周辺には、エンジン1の運転状態を示す情報を取得するための周知の各種センサ手段（クランク角センサ、回転センサ、エアフローセンサ、筒内圧センサ、冷却水温度センサ、空燃比センサ、触媒温度センサなど）が設けられており、各種センサ情報は、図示されない電子制御ユニット（ECU）に入力されている。

【0037】排気管3の直下には、特に始動時の排気ガスGを浄化するための三元触媒4が設けられており、三元触媒4の下流側には、排気ガスGに含まれるNO_xを浄化する電気化学触媒5が設けられている。

【0038】電気化学触媒5は、NO_x吸蔵材およびHC吸着材の少なくとも一方と、電子伝導性物質およびイオン伝導性物質とを含み、イオンおよび電子の伝導により酸化反応および還元反応を促進し、排気系内の排気ガスを電気化学的に浄化する。

【0039】また、電気化学触媒5の下流側には、理論空燃比運転状態（ストイキード）での排気ガスG中のNO_x、HCおよびCOの三成分を大量に浄化するための別の三元触媒6が設けられている。

【0040】三元触媒4と電気化学触媒5との間には、電気化学触媒5の直前の上流側に位置するように還元剤供給装置7が設けられている。還元剤供給装置7は、還元剤供給判定手段10（後述する）からの制御指令に応じて、NO_x浄化に必要な還元剤を電気化学触媒5の上流側から供給する。

【0041】排出ガス量推定手段8は、エンジン1の運転状態に応じて、排気管3に排出される排気ガスGに含まれる排出ガス（NO_x、HC、CO）の各成分毎の排出量（NO_x排出量GNO_x、HC排出量GHC、CO排出量GCO）を推定演算する。

【0042】排出ガス量推定手段8による排出ガス量の推定演算に用いられる運転状態情報としては、エンジン回転数Ne、負荷状態を示す筒内圧Peおよび吸着量Qa、ならびに、冷却水温度Twなどの少なくとも1つのセンサ情報が含まれる。

【0043】電気化学触媒状態判定手段9は、電気化学触媒5の温度情報（触媒温度Tcatおよび活性化温度Trect）に基づいて電気化学触媒の活性状態Hを判定する。

【0044】還元剤供給判定手段10は、電気化学触媒5の活性状態Hおよび反応速度と電気化学触媒5による排出ガスの貯蔵状態とに基づいて電気化学触媒5とNO_xとの反応状態を推定するとともに、排出ガス量推定手段8による各推定値GNO_x、GHCおよびGCOに基づいてNO_x還元剤HCの供給の要否を判定する。

【0045】すなわち、還元剤供給判定手段10は、電気化学触媒5の活性状態Hに応じて、電気化学触媒5の吸着および吸着性能（NO_x最大吸着量SNO_xおよびHC最大吸着量SHC）から、電気化学触媒5におけるNO_xおよびHCの貯蔵状態、ならびに、電気化学触媒5のNO_x浄化反応速度（反応状態）を推定演算する。

【0046】また、還元剤供給判定手段10は、電気化学触媒5の活性状態Hと、排出ガス量の各推定値（NO_x排出量GNO_x、GHCおよびGCO）とに基づいて、NO_x浄化用の還元剤HCの供給が必要かを判定する。

【0047】さらに、還元剤供給判定手段10は、NO_x還元剤の供給が必要であると判定された場合に、必要な還元剤供給量を算出して、所要供給量に応じて還元剤供給装置7を駆動制御する。

【0048】なお、排出ガス量推定手段8、電気化学触媒状態判定手段9および還元剤供給判定手段10は、エンジン制御手段と同様に、マイクロコンピュータからなるECUにより構成されている。

【0049】ここで、電気化学触媒5内での固体電解質を介したイオン移動と、電子伝導物質を介した電子移動とに基づく酸化還元反応の原理について具体的に説明する。

【0050】電気化学触媒5においては、NO_xが選択

的に吸着されている貴金属表面と、NO_x還元剤（H₂、CO）が選択的に吸着されている貴金属表面とが、固体電解質および電子伝導物質でそれぞれ接合されており、これにより、各貴金属間にはイオンおよび電子が伝導して酸化還元反応が促進される。

【0051】ただし、電気化学的に反応を起こすためには、別々の貴金属表面上にNO_xとNO_x還元剤HCとを選択的に吸着および吸着させる必要があり、これを実現するためには、NO_x吸蔵材およびHC吸着材の両方を設ける必要がある。

【0052】次に、電気化学触媒5の特性について、前述のNO_x吸蔵型およびNO_x選択還元型の各触媒との制御上および性能上の相違点を明確化しながら説明する。

【0053】まず、電気化学触媒とNO_x吸蔵触媒とを比較すると、電気化学触媒5は、酸素過剰雰囲気（リーンモード）下において、NO_x吸蔵触媒よりも高いNO_x浄化性能を維持することができる。

【0054】したがって、電気化学触媒5は、NO_x吸蔵触媒のようにNO_xを空燃比リーン状態で吸蔵し且つリッチ状態で脱離して還元浄化する必要がなく、空燃比を大きくリッチ側に制御する必要がある。

【0055】すなわち、電気化学触媒5は、NO_x吸蔵触媒によるNO_x浄化時のように頻繁に空燃比リッチ制御する必要がないので、燃費の悪化を抑制することができる。

【0056】また、電気化学触媒5と選択還元触媒とを比較すると、電気化学触媒5は、浄化効率が選択還元触媒よりも高いうえ、還元剤吸着機能を付加することができるので、リーン雰囲気下での還元剤供給量が少量で済み、燃費を悪化させることがない。

【0057】また、電気化学触媒5の場合、同一触媒表面でなくとも、電子およびイオンの伝導によりNO_x還元剤を供給することができるので、選択還元触媒よりも低濃度の還元剤ガスであっても、十分にNO_xを還元することができる。

【0058】したがって、電気化学触媒5は、三元触媒の下流側に設置されても十分に機能し、還元剤供給装置7も簡便な構成で済み。

【0059】次に、図2を参照しながら、エンジン1の始動例から運転状態に応じての変化するNO_x浄化処理を例にとって、図1に示したこの発明の実施の形態1による具体的な動作について説明する。

【0060】図2はエンジン1の始動直後からの空燃比変化および排出ガス成分の排出量変化を示すタイミングチャートであり、図2内の横軸はエンジン1の始動からの経過時間tを示す。

【0061】また、図2内の縦軸は、排出ガス（NO_x、HC、CO）の各成分毎の濃度CNO_xおよびCHC（CCO）の時間変化と、エンジン1の空燃比A/F

(エンジン1に供給される吸気量 Q_a と燃料量との重量比)の時間変化とを、それぞれ示している。

【0062】 NO_x 排出濃度 CNO_x は、エンジン1の暖機(燃焼温度の上昇)が進むにつれて増加し、HC排出濃度 CHC および CO 排出濃度 CCO は、ほぼ同等の傾向を示し、始動直後に急増した後に減少する。

【0063】図2内の始動領域(始動直後の運転状態)では、エンジン1の始動性能を確保しつつ安定した燃焼を実現するために、ドライバビリティを悪化させないように空燃比リッチモードで運転が行われる。

【0064】したがって、始動領域においては、排気ガスに含まれるHCおよび CO の排出濃度 CHC および CCO が高く、 NO_x の排出濃度 CNO_x は低い状態となる。

【0065】始動領域の温度状態では、電気化学触媒5は NO_x 浄化反応が域する活性化温度 T_{rect} まで昇温されておらず、電気化学触媒5に添加されたHC吸着材には、HCが吸着されているのみであり、電気化学反応による NO_x 浄化反応は起こらない。

【0066】ただし、図2から明らかにように、始動領域の状態では、 NO_x 排出量は極めて少ないので、特に問題にならないレベルである。

【0067】その後、エンジン1の暖機が完了し、空燃比が理論空燃比(ストイキモード)までリーン化されると、活性領域に入り、電気化学触媒5は活性化された状態となる。

【0068】活性領域においては、エンジン1の暖機が完了しているので、 NO_x の排出濃度 CNO_x が高くなるが、始動領域で貯蔵されたHCが還元剤として使用され、 NO_x の還元浄化反応が行われる。

【0069】活性領域の運転状態がさらに長く継続し、貯蔵された還元剤HCが NO_x 浄化反応にすべて消費され、且つエンジン1からの排出ガス(HC、 CO)の排出量 GHC および GCO が NO_x 浄化に不足する場合には、還元剤供給装置7を駆動することにより、HCなどの NO_x 還元剤を電気化学触媒5に追加供給する。

【0070】暖機完了後に、さらに時間も経過してリーン運転領域に入ると、エンジン1から排出された NO_x は、電気化学触媒5に添加された NO_x 吸着材に吸着され、排出ガスに含まれる NO_x 還元剤(HC、 CO)により、電気化学的に浄化還元される。

【0071】また、上記活性領域の場合と同様に、リーン運転領域においても、エンジン1から排出される NO_x 還元剤(HC、 CO)の排出量 GHC および GCO が NO_x 浄化に不足する場合には、還元剤供給装置7を駆動することにより、HCなどの NO_x 還元剤を電気化学触媒5に追加供給する。

【0072】図1のように、エンジン1の排気管3内に、三元触媒4および6のみならず、 NO_x 浄化専用の電気化学触媒5を装着することにより、以下のような利

点を奏する。

【0073】すなわち、電気化学触媒5は、電気化学的な浄化メカニズムで NO_x を還元するので、リーン運転状態での NO_x 浄化(還元)ができるうえ、HCおよび CO を効率的に NO_x 還元剤として使用することができ、 NO_x 吸着触媒を用いた場合のようなリーン/リッチの繰り返し制御を必要とせず、燃費の悪化を招くことがない。

【0074】また、電気化学触媒5を用いた場合、選択還元触媒を用いた場合と同様に還元剤供給装置7を必要とするが、浄化効率が高いことから、少量の NO_x 還元剤を供給すればよいので、燃費の悪化を抑制することができる。

【0075】次に、図3を参照しながら、図1に示したこの発明の実施の形態1による動作について、さらに具体的に説明する。

【0076】図3は電気化学触媒5を機能させる還元剤供給装置7の制御動作を示すフローチャートであり、排出ガス量推定手段8、電気化学触媒状態判定手段9および還元剤供給判定手段10による処理手順を示している。

【0077】なお、図3においては、煩雑さを回避するために、電気化学触媒5に添加される排出ガス吸収材のうち、代表的に、 NO_x 還元剤HC(未燃燃料)を吸着するためのHC吸着材の性能のみに注目した場合を示している。

【0078】図3において、まず、ECU内の排出ガス量推定手段8は、エンジン1の運転状態として、各種センサ手段からエンジン回転数 N_e 、筒内平均有効圧 P_e 、冷却水温度 T_w および吸気量 Q_a などを取り込む(ステップ101)。

【0079】続いて、排出ガス量推定手段8は、運転状態を示す入力情報から、たとえば排出ガス温度マップを参照して、 NO_x 排出濃度 CNO_x 、HC排出濃度 CHC および CO 排出濃度 CCO を検索演算する(ステップ102)。

【0080】また、吸気量 Q_a に基づいて、各排出濃度を排出ガス流量(質量)に変換し、それぞれ、 NO_x 排出量 GNO_x 、HC排出量 GHC および CO 排出量 GCO として推定演算する(ステップ103)。

【0081】一方、ECU内の電気化学触媒状態判定手段9および還元剤供給判定手段10は、電気化学触媒5の活性状態 H を判定して浄化反応状態を推定演算するために、電気化学触媒5の浄化性能を示す情報を取り込む(ステップ104)。

【0082】すなわち、電気化学触媒状態判定手段9は、電気化学触媒5の温度情報(触媒温度 T_{cat} 、活性化温度 T_{rect})を取り込む。

【0083】また、還元剤供給判定手段10は、電気化学触媒5内の排出ガス吸収材による各排出ガスの脱離温

度(No_x吸着材のNo_x脱離温度TNo_x、SHC吸着材のHC脱離温度THCS)および最大吸収量(No_x吸着材によるNo_x最大吸収量SNo_x、HC吸着材によるHC最大吸着量SHC)、ならびに、変換係数C_{rect}、反応速度係数f(T_{cat})および脱離速度G_{ev}などを取り込む。

【0084】続いて、電気化学触媒状態判定手段9は、触媒温度T_{cat}と活性化判定温度T_{rect}とを比較し、触媒温度T_{cat}が活性化温度T_{rect}に達したか否か(電気化学触媒5が活性化状態か否か)を判定する(ステップ105)。

【0085】電気化学触媒状態判定手段9は、ステップ105において、T_{cat}<T_{rect}(すなわち、NO)と判定されれば、電気化学触媒5が活性化していないので、活性化状態Hの信号レベルを「L」とし、T_{cat}≧T_{rect}(すなわち、YES)と判定されれば、電気化学触媒5が活性化しているので、活性化状態Hの信号レベルを「H」とする。

【0086】ステップ105の判定結果がNO(電気化学触媒状態判定手段9から出力される活性化状態HがLレベル)を示す場合、続いて、還元剤供給判定手段10は、触媒温度T_{cat}をHC吸着材の脱離温度THCS(<T_{rect})と比較し、触媒温度T_{cat}が脱離温度THCSよりも高いか否かを判定する(ステップ106)。

【0087】ステップ106において、T_{cat}>THCS(すなわち、YES)と判定されれば、電気化学触媒5内のHC吸着材がHCを脱離する状態にあるので、

$$R = GNO_x \cdot C_{rect} \cdot f(T_{cat}) \quad \dots (1)$$

ただし、(1)式において、C_{rect}はNo_x浄化に必要な還元剤量を求めるための変換係数、f(T_{cat})は触媒温度T_{cat}の関数で表される反応速度係数である。

【0093】電気化学触媒5の場合、電気化学反応によって、同一の触媒表面のみならず離れた触媒表面間でも還元浄化反応が起こるので、通常の表面反応型の触媒と比べて変換係数C_{rect}が小さくなる。したがって、

(1)式から求められる還元剤必要量Rは、通常の触媒を用いた場合よりも低減させることができる。

【0094】次に、還元剤供給判定手段10は、還元剤必要量Rが、排出ガスに含まれるHC排出量GHCおよびCO排出量GCOよりも多い(排出ガス量が不足)か否かを判定する(ステップ112)。

【0095】ステップ112において、R≦GHC+GCO(すなわち、NO)と判定されれば、排出ガス量のみで還元浄化が可能なので、還元剤供給判定手段10は、脱離演算ステップ117(後述する)の処理を実行して、図3の処理ルーチンを抜ける。

【0096】ステップ112において、R>GHC+GCO(すなわち、YES)と判定されれば、排出ガス量

還元剤供給判定手段10は、脱離演算ステップ117(後述する)の処理を実行して、図3の処理ルーチンを抜ける。

【0088】また、ステップ106において、T_{cat}≦THCS(すなわち、NO)と判定されれば、HC吸着材がHCを吸着する状態にあるので、還元剤供給判定手段10は、前回までのHC吸着量GSHCに今回推定されたHC排出量GHCを加算し、今回推定演算されたHC吸着量GSHCとして更新する(ステップ107)。

【0089】続いて、還元剤供給判定手段10は、ステップ107により更新されたHC吸着量GSHCがHC最大吸着量SHCを越えたか否かを判定し(ステップ108)、GSHC≦SHC(すなわち、NO)と判定されれば、図3の処理ルーチンを抜ける。

【0090】また、ステップ108において、GSHC>SHC(すなわち、YES)と判定されれば、還元剤供給判定手段10は、HC吸着量GSHCをHC最大吸着量SHCに制限して(ステップ109)、図3の処理ルーチンを抜ける。

【0091】一方、ステップ105の判定結果がYES(活性化状態HがHレベル)を示す場合には、電気化学触媒5が活性化しているので、還元剤供給判定手段10は、電気化学触媒5においてNO_xを還元するのに要する還元剤の量Rを、排気ガス中のNO_x排出量GNO_xに応じて、以下の(1)式により算出する(ステップ111)。

【0092】

のみでは還元浄化が不可能な状態なので、続いて、還元剤供給判定手段10は、HC吸着量GSHCが存在するか否かを判定する(ステップ113)。

【0097】ステップ113において、GSHC=0(すなわち、NO)と判定されれば、脱離すべきHCが存在しないので、還元剤供給判定手段10は、脱離演算ステップ117(後述する)の処理を実行して、図3の処理ルーチンを抜ける。

【0098】また、ステップ113において、GSHC>0(すなわち、YES)と判定されれば、脱離可能なHCが存在するので、続いて、還元剤供給判定手段10は、還元剤必要量Rが、HC脱離後のNO_x還元剤量よりも多い(HC脱離量を加えても、まだ還元剤不足)か否かを判定する(ステップ114)。

【0099】すなわち、HC吸着量GSHCから脱離されたHCを排出ガス量に加えた値と、還元剤必要量Rとを比較して、以下の(2)式を満たすか否かを判定する。

【0100】

R>GHC+GCO+G_{ev}・Δt ……(2)
 かが、(2)式において、Δtは演算周期、G_{ev}は

HC吸着材からの単位時間 Δt 毎のHCの脱離速度である。

【0101】ステップ114において、 $R \leq \text{GHC} + \text{GCO} + \text{Gev} \cdot \Delta t$ (すなわち、NO)と判定されれば、排出ガス量およびHC脱離量のみで還元浄化が可能なので、還元剤供給判定手段10は、脱離演算ステップ117(後述する)の処理を実行して、図3の処理ルーチンを抜ける。

$$\text{PHC} = R - (\text{GHC} + \text{GCO} + \text{Gev} \cdot \Delta t) \quad \dots (3)$$

次に、還元剤供給判定手段10は、HC追加供給量PHCに応じて還元剤供給装置7を駆動し、電気化学触媒5の上流側からHC追加供給量PHCを供給して還元剤不足量を補償する(ステップ116)。

【0104】これにより、エンジン1の排出ガス中の NO_x は、 NO_x 排出量 GNO_x によらず過不足なく還元浄化される。

【0105】最後に、電気化学触媒5内のHC吸着量GSHCから、 NO_x 還元剤として脱離消費されたHC量($= \text{Gev} \cdot \Delta t$)を減算して、HC吸着量GSHCを更新演算し(ステップ117)、図3の処理ルーチンを抜ける。

【0106】実施の形態2。なお、上記実施の形態1では、還元剤供給装置7の具体的な構成について言及しなかったが、燃料タンクからの燃料蒸散ガスを NO_x 還元剤として排気系に供給してもよい。

【0107】図4は燃料蒸散ガスを NO_x 還元剤として用いたこの発明の実施の形態2による還元剤供給装置7の周辺を示す構成図であり、前述と同様のものについては、同一符号を付して詳述を省略する。

【0108】図4において、エンジン1の排気管3には、電気化学触媒5の直前の上流側に位置するように還元剤供給口70が設けられている。

【0109】燃料タンク71には、蒸発する燃料(ガソリン)の主成分HCを吸着するキャニスタ72が設けられている。

【0110】キャニスタ72は、還元剤供給制御弁73を介して還元剤供給口70に連通されており、燃料タンク71からの蒸散燃料HCを、還元剤供給制御弁73の制御下で、 NO_x 還元剤として排気管3に供給するようになっている。

【0111】 NO_x 還元剤HCの供給量は、還元剤供給制御弁73の開弁時間を、HC追加供給量PHC(図3内のステップ115参照)に応じて制御することにより調節される。

【0112】実施の形態3。なお、上記実施の形態2では、燃料タンク71からの燃料蒸散ガスHCを NO_x 還元剤として用いたが、燃料タンク71内の燃料そのものを NO_x 還元剤としてもよい。

【0113】図5は燃料そのものを NO_x 還元剤として用いたこの発明の実施の形態3による還元剤供給装置7

【0102】また、ステップ114において、 $R > \text{GHC} + \text{GCO} + \text{Gev} \cdot \Delta t$ (すなわち、YES)と判定されれば、排出ガス量にHC脱離量を加えても還元浄化が不可能な状態なので、還元剤供給判定手段10は、以下の(3)式により、還元剤供給装置7からのHC追加供給量PHCを求める(ステップ115)。

【0103】

の周辺を示す構成図であり、前述と同様のものについては、同一符号を付して詳述を省略する。

【0114】図5において、燃料タンク71の上部(または、内部)には、燃料ポンプ74が設置されており、燃料ポンプ74は、一定圧力に調整された燃料を供給する。

【0115】燃料ポンプ74には、還元剤供給用インジェクタ75が連通されており、還元剤供給用インジェクタ75は、電気化学触媒5の直前の上流側に位置するように、排気管3に設けられている。

【0116】還元剤供給用インジェクタ75は、調圧された燃料HCを、 NO_x 還元剤として電気化学触媒5の上流側から供給するようになっている。

【0117】図5のように構成された還元剤供給装置7の場合、還元剤供給量は、還元剤供給用インジェクタ75の駆動時間を、HC追加供給量PHC(図3内のステップ115参照)に応じて制御することにより調節される。

【0118】実施の形態4。なお、上記実施の形態3では、燃料タンク71内の燃料そのものを NO_x 還元剤として用いたが、燃料HCを H_2 に改質した後に NO_x 還元剤として用いてもよい。

【0119】図6は燃料を改質後に NO_x 還元剤として用いたこの発明の実施の形態4による還元剤供給装置7の周辺を示す構成図であり、前述と同様のものについては、同一符号を付して、または符号の後に「A」を付して詳述を省略する。

【0120】図6において、燃料タンク71の上部(または、内部)に設置された燃料ポンプ74Aは、一定圧力に調整された燃料を燃料改質装置76に供給する。

【0121】燃料改質装置76は、供給された燃料HCを H_2 に改質して NO_x 還元剤とし、供給量制御装置77を介して還元剤供給口70に供給する。

【0122】供給量制御装置77は、改質後の NO_x 還元剤 H_2 の供給量を、HC追加供給量(図3内のステップ115参照)に応じて調節する。

【0123】上記各実施の形態2〜4によれば、前述の実施の形態1と同様に、エンジン1のリーンモード運転時に NO_x 排出量を効率的に低減させることができる。

【0124】

【発明の効果】以上のように、この発明の請求項1によ

れば、内燃機関の排気系に設けられた電気化学触媒を備え、電気化学触媒は、電子伝導性物質およびイオン伝導性物質を含み、イオンおよび電子の伝導により酸化反応および還元反応を促進し、排気系内の排気ガスを電気化学的に浄化するようにしたので、燃費の悪化を招くことなくリーン運転状態においても浄化効率を向上させた内燃機関の排気ガス浄化装置が得られる効果がある。

【0125】また、この発明の請求項2によれば、請求項1において、電気化学触媒は、NO_x吸蔵材およびHC吸着材の少なくとも一方を含むので、燃費の悪化を招くことなくリーン運転状態においても浄化効率を向上させた内燃機関の排気ガス浄化装置が得られる効果がある。

【0126】また、この発明の請求項3によれば、請求項2において、内燃機関の排気系に設けられた還元剤供給装置を備え、還元剤供給装置は、電気化学触媒の直前の上流側に配置されて、排気系にNO_x還元剤を供給するようにしたので、燃費の悪化を招くことなくリーン運転状態においても浄化効率を向上させた内燃機関の排気ガス浄化装置が得られる効果がある。

【0127】また、この発明の請求項4によれば、請求項3において、還元剤供給装置は、燃料タンクからの燃料蒸散ガスをNO_x還元剤として供給するようにしたので、燃費の悪化を招くことなくリーン運転状態においても浄化効率を向上させた内燃機関の排気ガス浄化装置が得られる効果がある。

【0128】また、この発明の請求項5によれば、請求項4において、還元剤供給装置は、燃料蒸散ガスを吸着するキャニスタと、キャニスタに吸着された燃料蒸散ガスをNO_x還元剤として内燃機関の排気系に供給する還元剤供給制御弁とを含み、還元剤供給制御弁の開弁時間は、電気化学触媒で要求されるNO_x還元剤の量に応じて制御されるようにしたので、燃費の悪化を招くことなくリーン運転状態においても浄化効率を向上させた内燃機関の排気ガス浄化装置が得られる効果がある。

【0129】また、この発明の請求項6によれば、請求項3において、還元剤供給装置は、燃料タンク内の燃料をNO_x還元剤として供給するようにしたので、燃費の悪化を招くことなくリーン運転状態においても浄化効率を向上させた内燃機関の排気ガス浄化装置が得られる効果がある。

【0130】また、この発明の請求項7によれば、請求項6において、還元剤供給装置は、燃料タンク内の燃料を一定圧力に調整して供給する燃料ポンプと、燃料ポンプから供給される燃料をNO_x還元剤として内燃機関の排気系に供給する還元剤供給用インジェクタとを含み、還元剤供給用インジェクタ駆動時間は、電気化学触媒で要求されるNO_x還元剤の量に応じて制御されるようにしたので、燃費の悪化を招くことなくリーン運転状態においても浄化効率を向上させた内燃機関の排気ガス浄化

装置が得られる効果がある。

【0131】また、この発明の請求項8によれば、請求項3において、還元剤供給装置は、燃料を改質後にNO_x還元剤として供給するようにしたので、燃費の悪化を招くことなくリーン運転状態においても浄化効率を向上させた内燃機関の排気ガス浄化装置が得られる効果がある。

【0132】また、この発明の請求項9によれば、請求項8において、還元剤供給装置は、燃料タンク内の燃料を一定圧力に調整して供給する燃料ポンプと、燃料ポンプから供給される燃料をH₂に改質する燃料改質装置と、H₂をNO_x還元剤として内燃機関の排気系に供給する供給量制御装置とを含み、供給量制御装置によるNO_x還元剤の供給量は、電気化学触媒で要求されるNO_x還元剤の量に応じて制御されるようにしたので、燃費の悪化を招くことなくリーン運転状態においても浄化効率を向上させた内燃機関の排気ガス浄化装置が得られる効果がある。

【0133】また、この発明の請求項10によれば、請求項3から請求項9までのいずれかにおいて、内燃機関の排気系に排出されるNO_x、HCおよびCOを含む排出ガスの量を推定する排出ガス量推定手段と、電気化学触媒の温度情報に基づいて電気化学触媒の活性状態を判定する電気化学触媒状態判定手段と、電気化学触媒の活性状態および反応速度と電気化学触媒による排出ガスの貯蔵状態に基づいて電気化学触媒とNO_xとの反応状態を推定するとともに、排出ガス量推定手段による各推定値に基づいてNO_x還元剤の供給の要否を判定する還元剤供給判定手段とを備え、還元剤供給判定手段は、NO_x還元剤の供給が必要と判定された場合に還元剤供給装置を駆動させるようにしたので、燃費の悪化を招くことなくリーン運転状態においても浄化効率を向上させた内燃機関の排気ガス浄化装置が得られる効果がある。

【0134】また、この発明の請求項11によれば、請求項10において、内燃機関の回転数、負荷状態および冷却水温度の少なくとも1つの運転状態を検出するセンサ手段を備え、排出ガス量推定手段は、内燃機関の運転状態に応じて排出ガスの量を推定するようにしたので、燃費の悪化を招くことなくリーン運転状態においても浄化効率を向上させた内燃機関の排気ガス浄化装置が得られる効果がある。

【0135】また、この発明の請求項12によれば、請求項1から請求項11までのいずれかにおいて、内燃機関の排気系に設けられた第1および第2の三元触媒を備え、第1の三元触媒は、電気化学触媒の上流側に配置され、第2の三元触媒は、電気化学触媒の下流側に配置されたので、燃費の悪化を招くことなくリーン運転状態においても浄化効率を向上させた内燃機関の排気ガス浄化装置が得られる効果がある。

【0136】また、この発明の請求項13によれば、請

求項1から請求項12までのいずれかにおいて、内燃機関はリーンモードで運転制御されるようにしたので、燃費の悪化を招くことなくリーン運転状態においても浄化効率を向上させた内燃機関の排気ガス浄化装置が得られる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の実施の形態1を示すブロック構成図である。

【図2】 エンジン始動直後からの空燃比変化および排出ガス成分の排出量変化を示すタイミングチャートである。

【図3】 この発明の実施の形態1による処理動作を示すタイミングチャートである。

【図4】 この発明の実施の形態2による還元剤供給装置を示す構成図である。

【図5】 この発明の実施の形態3による還元剤供給装置を示す構成図である。

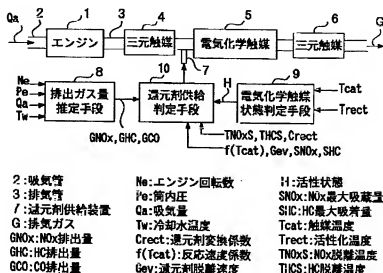
【図6】 この発明の実施の形態4による還元剤供給装置

置を示す構成図である。

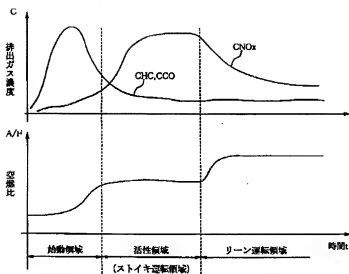
【符号の説明】

1 エンジン 2 吸気管、3 排気管、4 6 三元
触媒、5 電気化学触媒、7 還元剤供給装置、8 排
出ガス量推定手段、9 電気化学触媒状態判定手段、1
0 還元剤供給判定手段、71 燃料タンク、72 キ
ャニスタ、73還元剤供給制御弁、74、74A 燃料
ポンプ、75 還元剤供給用インジケータ、76 燃料
改質装置、77 供給量制御装置、Crect 還元剤
実換係数、f (Tcat) 反応速度係数、Gev 還
元剤脱離速度、H 活性状態、G 排気ガス、GNOx
NOx排出量、GHC HC排出量、GCO CO排
出量、Ne エンジン回転数、Pe 筒内圧、Qa 吸
気量、Tw 冷却水温度、Tcat 触媒温度、Tcat
活性化温度、SNOx NOx最大吸蔵量、SHC
HC最大吸着量、TNOxS NOx脱離温度、TH
CS、H 脱離温度。

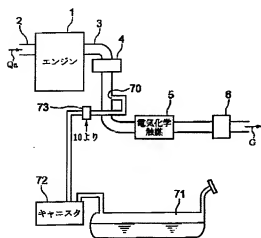
【图1】



【図2】

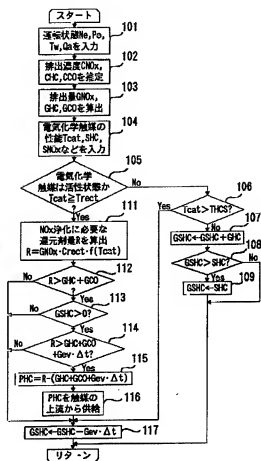


【図4】

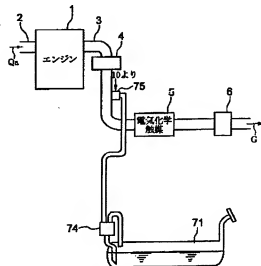


71: 燃料タンク
73: 還元剤供給装置

【図3】

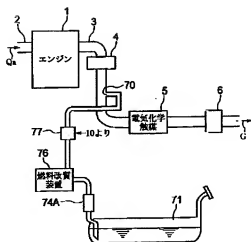


【図5】



74: 燃料ポンプ
75: 還元剤供給用インジェクタ

【图6】



14A: 送料ポンプ
77: 供給量制御装置

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
F 0 2 M 25/08

識別記号
311

F I
B O I D 53/36

(参考)

103B

(72)発明者 光田 憲朗
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(72)発明者 浜野 浩司
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

F ターム(参考)

3G044	AA05	BA01	BA05	BA06	CA03
	CA04	CA11	EA05	EA23	FA13
	FA16	FA20	GA03	GA08	GA11
	GA23				
3G091	AA12	AB03	AB05	AB09	AB10
	BA14	CA18	CA19	DB10	DB13
	DC06	EA01	EA03	EA05	EA16
	EA18	EA21	EA35	HA12	HB09
4D048	AA06	AA13	AA18	AB05	AB07
	AC01	AC02	CC32	CC36	CC44
	CC61	DA01	DA02	DA03	DA08
	DA10	DA13	DA20	EA04	

Family list**6 family members for: JP2002188431**

Derived from 3 applications

Back to JP20

- 1 Device for purifying exhaust gas of an internal combustion engine**
Inventor: KATASHIBA HIDEAKI (JP); WACHI SATOSHI (JP); (+2) **Applicant:** MITSUBISHI ELECTRIC CORP (JP)
EC: B01D53/32; B01D53/86F2D; (+4) **IPC:** F02M25/08; B01D53/32; B01D53/86 (+2)
Publication info: **DE10142397 A1** - 2002-06-27
DE10142397 B4 - 2008-01-24
- 2 EXHAUST GAS PURIFYING DEVICE OF INTERNAL COMBUSTION ENGINE**
Inventor: KATASHIBA HIDEAKI; WACHI SATOSHI; **Applicant:** MITSUBISHI ELECTRIC CORP (+2)
EC: B01D53/32; B01D53/86F2D; (+4) **IPC:** F02M25/08; B01D53/32; B01D53/86 (+2)
Publication info: **JP3794468B2 B2** - 2006-07-05
JP2002188431 A - 2002-07-05
- 3 Device for purifying exhaust gas of an internal combustion engine**
Inventor: KATASHIBA HIDEAKI (JP); WACHI SATOSHI (JP); (+2) **Applicant:** MITSUBISHI ELECTRIC CORP (US)
EC: B01D53/32; B01D53/86F2D; (+4) **IPC:** F02M25/08; B01D53/32; B01D53/86 (+2)
Publication info: **US6755017 B2** - 2004-06-29
US2002073692 A1 - 2002-06-20

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide